

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-276807

(43)Date of publication of application : 13.11.1990

(51)Int.Cl.

C08F210/02  
C08F 4/656

(21)Application number : 01-189044

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 21.07.1989

(72)Inventor : TSUTSUI TOSHIYUKI  
YOSHIJI TAKESHI  
TOYODA AKINORI

(30)Priority

Priority number : 64 14596 Priority date : 24.01.1989 Priority country : JP

## (54) ETHYLENIC COPOLYMER AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an ethylenic copolymer having specific density, intrinsic viscosity, etc., and excellent fluidity and moldability by copolymerizing ethylene and a specific  $\alpha$ -olefin in the presence of a catalyst composed of a specific hafnium compound, etc., and an organic aluminum-oxy compound.

CONSTITUTION: The objective ethylenic copolymer having a density of 0.85-0.92g/cm<sup>3</sup>, an intrinsic viscosity of 0.1-10dl/g (measured in decalin at 35°C), an Mw/Mn ratio of 1.2-4 (Mw and Mn are weight-average molecular weight and number-average molecular weight, respectively, determined by GPC) and a ratio of MFR10/MFR2 of 8-50 (MFR10 and MFR2 are melt flow rate measured at 190°C under 10kg load and 2.16kg load, respectively) can be produced by copolymerizing ethylene and a  $\alpha$ -olefin in the presence of a catalyst consisting of (A) a hafnium catalyst component composed of a hafnium compound having a ligand consisting of a polydentate compound having  $\geq 2$  indenyl groups or their substituents bonded through lower alkylene groups or a compound produced by treating said hafnium compound with an allylsilylated silica gel and (B) an organic aluminum-oxy compound.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-276807

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>C 08 F 210/02  
4/656

識別記号

MJH  
MFG

庁内整理番号

7167-4J  
6779-4J

⑬ 公開 平成2年(1990)11月13日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全12頁)

⑭ 発明の名称 エチレン系共重合体およびその製造方法

⑯ 特 願 平1-189044

⑰ 出 願 平1(1989)7月21日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)1月24日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-14596

㉑ 発 明 者 筒 井 俊 之 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

㉒ 発 明 者 吉 次 健 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

㉓ 発 明 者 豊 田 昭 徳 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

㉔ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

㉕ 代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎

明 細 書

ある、

ことを特徴とするエチレン系共重合体。

## 1. 発明の名称

エチレン系共重合体およびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1) エチレンから導かれる構成単位(a) および炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位(b) からなるエチレン系共重合体であって、

(A) 前記エチレン系共重合体の密度が0.85~0.92 g/cm<sup>3</sup>であり、

(B) 135℃でのデカリン中で測定した極限粘度[ $\eta$ ]が0.1~1.0 dl/gの範囲にあり、

(C) GPCにより測定した重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )との比( $M_w/M_n$ )が1.2~4の範囲にあり、

(D) 190℃における10 kg荷重でのMFR<sub>10</sub>と、2.16 kg荷重でのMFR<sub>2</sub>との比(MFR<sub>10</sub>/MFR<sub>2</sub>)が8~50の範囲に

2) (A) インデニル基またはその置換体から選ばれた少なくとも2個の基が低級アルキレン基を介して結合した多座配位化合物を配位子とするハフニウム化合物、または前記ハフニウム化合物をアルキルシリル化したシリカゲルで処理することによって得られるハフニウム触媒成分、および

(B) 有機アルミニウムオキシ化合物

から形成される触媒の存在下に、エチレンと炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンとを、得られる共重合体の密度が0.85~0.92 g/cm<sup>3</sup>となるように共重合させることを特徴とするエチレン系共重合体の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 発明の技術分野

本発明は、新規なエチレン系共重合体およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、従来公知のエチレン系共重合体と比較して分子量分布( $M_w$

／ $\bar{M}_n$ ) が狭いにもかかわらずポリマーの流動性に優れた新規なエチレン系共重合体およびその製造方法に関する。

#### 発明の技術的背景

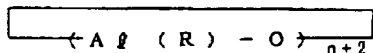
エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体(以下エチレン系共重合体という)は、従来の高圧法低密度ポリエチレンと比較して、フィルムなどに成形した場合に引張強度、引裂強度あるいは耐衝撃強度などの機械的強度に優れ、しかも耐熱性、耐ストレスクラック性、光学特性、ヒートシール性などに優れており、特にインフレーションフィルムの材料として好適である。

上記のようなエチレン系共重合体は、一般に、重量平均分子量( $\bar{M}_w$ )と数平均分子量( $\bar{M}_n$ )との比( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ )で表わされる分子量分布が狭いほど、このエチレン系共重合体から得られるフィルムなどの成形体はべたつきが少ないなどの優れた特性を有している。ところが上記のようなエチレン系共重合体が狭い分子量分布を有していると、この共重合体を溶融した場合に、190℃

る遷移金属含有化合物と、下記式

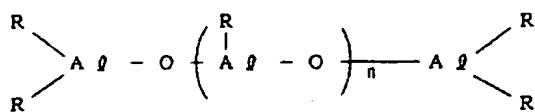


【ここで、Rはメチルまたはエチルであり、nは4～20の数である】で表わされる線状アルミノオキサンまたは下記式



【ここで、Rおよびnの定義は上記と同じである】で表わされる環状アルミノオキサンとからなる触媒の存在下、エチレンおよび $C_3 \sim C_{12}$ の $\alpha$ -オレフィンの1種または2種以上を-50℃～200℃の温度で重合させる方法が記載されている。同公開公報には、得られるポリエチレンの密度を調節するには、10重量%までの少量の幾分長鎖の $\alpha$ -オレフィンまたは混合物の存在下でエチレンの重合を行うべきことが記載されている。

特開昭59-95292号公報には、下記式、

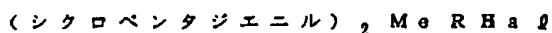


における10kg荷重での $MFR_{10}$ と2.16kg荷重での $MFR_2$ との比( $MFR_{10}/MFR_2$ )で表わされる流動性が小さく、成形性に劣るという問題点があった。

このためもし $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ が小さくて分子量分布が狭く、しかも $MFR_{10}/MFR_2$ が大きくて流動性に優れているようなエチレン系共重合体が出現すれば、その工業的価値は極めて大きい。

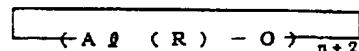
ところで従来エチレン系共重合体を製造するには、一般にチタニウムまたはバナジウム化合物と、有機アルミニウム化合物からなるオレフィン重合触媒が用いられてきたが、近年、新しいチーグラ型オレフィン重合触媒としてジルコニウム化合物およびアルミノオキサンからなる触媒が最近提案されている。

特開昭58-19309号公報には、下記式



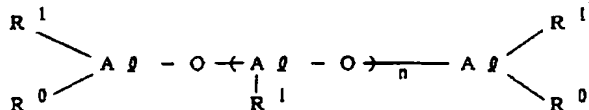
【ここで、Rはシクロペンタジエニル、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル、ハロゲンであり、Meは遷移金属であり、Halはハロゲンである】で表わされ

【ここで、nは2～40であり、Rは $C_1 \sim C_8$ 】で表わされる線状アルミノオキサンおよび下記式



【ここで、nおよびRの定義は上記と同じである】で表わされる環状アルミノオキサンの製造法に関する発明が記載されている。同公報には、同製造法により製造された、たとえばメチルアルミノオキサンとチタンまたはジルコニウムのビス(シクロペンタジエニル)化合物とを混合して、オレフィンの重合を行なうと、1gの遷移金属当たりかつ1時間当たり、25百万g以上のポリエチレンが得られると記載されている。

特開昭60-35005号公報には、下記式



【ここで、 $R^1$ は $C_1 \sim C_{10}$ アルキルであり、 $R^0$ は $R^1$ であるかまたは結合して-O-を表わす】で表わされるアルミノオキサン化合物をまず

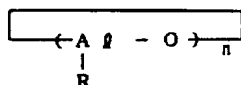
マグネシウム化合物と反応させ、次いで反応生成物を塩素化し、さらにTi、V、ZrまたはCrの化合物で処理して、オレフィン用重合触媒を製造する方法が開示されている。同公報には、上記触媒がエチレンと $C_3 \sim C_{12}$ の $\alpha$ -オレフィンの混合物の共重合に特に好適であると記載されている。

特開昭60-35006号公報には、反応器ブレンダーポリマー製造用触媒系として、異なる2種以上の遷移金属のモノ-、ジ-もしくはトリ-シクロペンタジエニルまたはその誘導体(a)とアルミノオキサン(b)の組合せが開示されている。同公報の実施例1には、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルとアルミノオキサンを触媒として、エチレンとプロピレンを重合せしめて、数平均分子量15,300、重量平均分子量36,400およびプロピレン成分を3.4%含むポリエチレンが得られたことが開示されている。また、同実施例2では、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム

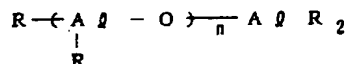
ジクロライドと、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドおよびアルミノオキサンを触媒としてエチレン、プロピレンを重合し、数平均分子量2,200、重量平均分子量11,900および30モル%のプロピレン成分を含むトルエン可溶部分と数平均分子量3,000、重量平均分子量7,400および4.8モル%のプロピレン成分を含むトルエン不溶部分からなる数平均分子量2,000、重量平均分子量8,300および7.1モル%のプロピレン成分を含むポリエチレンとエチレン・プロピレン共重合体のブレンド物を得ている。同様にして実施例3には分子量分布( $M_v/M_n$ )4.57およびプロピレン成分20.6%の可溶性部分と分子量分布3.04およびプロピレン成分2.9モル%の不溶性部分からなるLLDPEとエチレン・プロピレン共重合体のブレンド物が記載されている。

特開昭60-35007号公報には、エチレンを単独で、または炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィン

と共にメタロセンと下記式



[ここで、Rは炭素数1~5のアルキル基であり、nは1~約20の整数である]で表わされる環状アルミノオキサンまたは下記式、



[ここで、Rおよびnの定義は上記に同じである]で表わされる環状アルミノオキサンを含む触媒系の存在下に重合させる方法が記載されている。同方法により得られる重合体は、同公報の記載によれば、約500~約140万の重量平均分子量を有し、かつ1.5~4.0の分子量分布を有する。

また、特開昭60-35008号公報には、少なくとも2種のメタロセンとアルミノオキサンを含む触媒系を用いることにより、広い分子量分布を有するポリエチレンまたはエチレンと $C_3 \sim$

$C_{10}$ の $\alpha$ -オレフィンの共重合体が製造されることが記載されている。同公報には上記共重合体が分子量分布( $M_v/M_n$ )2~50を有することが記載されている。

また、特開昭61-130314号公報には、立体的に固定したジルコン-キレート化合物とアルミノオキサンからなる触媒系の存在下にプロピレンを重合するとアイソタクチック度の高いポリプロピレンが得られることが記載されている。

さらに、J. Am. Chem. Soc., 109, 8544(1987)には、エチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリドまたはその水素化物とアルミノオキサンからなる触媒系の存在下にプロピレンを重合すると、高分子量のアイソタクチックポリプロピレンが生成し、その分子量分布( $M_v/M_n$ )は2.1~2.4と狭いことが記載されている。

一方、特開昭63-142005号公報には、テトラメチルエチレンビス(シクロペンタジエニル)チタンクロライドとアルミノオキサンとからなる触媒系により、 $M_v/M_n$ が5.0~

14.9のステレオブロックポリプロピレンが得られることが記載されている。ここで得られるプロピレンはアイソタクチック連鎖長が短くゴム状のポリマーである。

本発明者らは、特定のハフニウム化合物と有機アルミニウムオキシ化合物とからなるオレフィン重合触媒の存在下にエチレンと炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させれば、 $M_v/M_n$ が小さくて分子量分布が狭く、しかも $MFR_{10}/MFR_2$ が大きくて流動性に優れたエチレン系共重合体を得られることを見出して、本発明を完成するに至った。

#### 発明の目的

本発明は、上記のような従来技術における問題を解決しようとするものであって、 $M_v/M_n$ が小さくて分子量分布が狭く、しかも $MFR_{10}/MFR_2$ が大きくて流動性に優れているようなエチレン系共重合体およびその製造方法を提供することを目的としている。

#### 発明の概要

(A) インデニル基またはその置換体から選ばれた少なくとも2個の基が低級アルキレン基を介して結合した多座配位化合物を配位子とするハフニウム化合物、または前記ハフニウム化合物をアルキルシリル化したシリカゲルで処理することによって得られるハフニウム触媒成分、および

(B) 有機アルミニウムオキシ化合物から形成される触媒の存在下に、エチレンと炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンとを、得られる共重合体の密度が0.85~0.92 g/cm<sup>3</sup>となるように共重合させることを特徴としている。

#### 発明の具体的説明

以下本発明に係るエチレン系共重合体およびその製造方法について具体的に説明する。

本発明に係るエチレン系共重合体の製造工程の説明図を、第1図に示す。

本発明に係るエチレン系共重合体は、エチレンと炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体である。このエチレン系共重合体におい

本発明に係るエチレン系共重合体は、エチレンから導かれる構成単位(a)および炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位(b)からなるエチレン系共重合体であって、

(A) 前記エチレン系共重合体の密度が0.85~0.92 g/cm<sup>3</sup>であり、

(B) 135℃でのデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.1~1.0 dl/gの範囲にあり、

(C) GPCにより測定した重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )との比( $M_w/M_n$ )が1.2~4の範囲にあり、

(D) 190℃における10 kg荷重での $MFR_{10}$ と、2.16 kg荷重での $MFR_2$ との比( $MFR_{10}/MFR_2$ )が8~50の範囲にある、

ことを特徴としている。

また本発明に係るエチレン系共重合体の製造方法は、

密度は0.85~0.92 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.85~0.91 g/cm<sup>3</sup>、より好ましくは0.85~0.90 g/cm<sup>3</sup>である。

なお、密度は190℃における2.16 kg荷重での $MFR_2$ 測定時に得られるストランドを用い密度勾配管で測定した。そしてこのエチレン系共重合体では、エチレンから導かれる構成単位(a)は、60~96モル%、好ましくは65~95モル%、より好ましくは70~94モル%の量で存在し、また炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンから導かれる構成単位(b)は、4~40モル%、好ましくは5~35モル%、より好ましくは6~30モル%の量で存在することが望ましい。

なお、共重合体の組成は、通常10 mm $\phi$ の試料管中で約20.0 mgの共重合体を1 mlのヘキサクロブタジエンに均一に溶解させた試料の<sup>13</sup>C-NMRのスペクトルを、測定温度120℃、測定周波数25.05 MHz、スペクトル幅1500 Hz、パルス繰り返し時間4.2 sec、パルス幅6 usecの測定条件下で測定されて決定される。

本発明で用いられる炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが用いられる。

また本発明に係るエチレン系共重合体は、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.1～10 dl/g好ましくは0.5～6 dl/gの範囲であることが望ましい。

さらに本発明に係るエチレン系共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で求めた分子量分布 $(M_v/M_n)$ は、1.2～4、好ましくは1.4～3.5、さらに好ましくは1.5～3.0の範囲にある。このように本発明に係るエチレン系共重合体は、分子量分布が狭く、優れた耐ブロッキング性を有している。

なお $M_v/M_n$ 値は、武内著、丸善発行の「ゲルパーミエーションクロマトグラフィー」に準拠して下記のようにして行なった。

- (ロ) カラム 東洋ソーダ製(GMHタイプ)  
 (ハ) サンプル量 400  $\mu$ l  
 (ニ) 温度 140℃  
 (ホ) 流速 1 ml/分

また本発明に係るエチレン系共重合体は、190℃における10 kg荷重での $MFR_{10}$ と、2.16 kg荷重での $MFR_2$ との比 $(MFR_{10}/MFR_2)$ が8～50、好ましくは8.5～45、さらに好ましくは9～40の範囲にある。

このように $MFR_{10}/MFR_2$ が8～50の範囲にあるようなエチレン系共重合体は、ポリマーの熔融時の流動性が極めて良好である。

これに対して $M_v/M_n$ が1.2～4であるような従来既知のエチレン系共重合体は、上記のような $MFR_{10}/MFR_2$ は4～7の範囲にあり、ポリマーの熔融時の流動性に劣っている。

上記のように本発明に係るエチレン系共重合体は、分子量分布 $(M_v/M_n)$ が小さく、成形体はべたつきが少ないなどの優れた特性を有していると同時に、 $MFR_{10}/MFR_2$ が大きく、ポリ

(1) 分子量既知の標準ポリスチレン(東洋ソーダ御製、単分散ポリスチレン)を使用して、分子量MとそのGPC(Gel Permeation Chromatograph)カウントを測定し、分子量MとEV(Eluion Volume)の相関図校正曲線を作製する。この時の濃度は0.02重量%とする。

(2) GPC測定により試料のGPCクロマトグラフをとり、前記(1)によりポリスチレン換算の数平均分子量 $M_n$ 、重量平均分子量 $M_v$ を算出し、 $M_v/M_n$ 値を求める。その際のサンプル調製条件およびGPC測定条件は以下の通りである。

#### [サンプル調製]

(イ) 試料を0.1重量%となるようにo-ジクロルベンゼン溶媒とともに三角フラスコに分散する。

(ロ) 三角フラスコを140℃に加温し、約30分間攪拌し、溶解させる。

(ハ) その溶液をGPCにかける。

#### [GPC測定条件]

次の条件で実施した。

(イ) 装置 Waters社製(150C-ALC/GPC)

マー熔融時の成形性に優れている。

上記のような本発明に係るエチレン系共重合体は、

(A) インデニル基またはその置換体から選ばれた少なくとも2個の基が低級アルキレン基を介して結合した多座配位化合物を配位子とするハフニウム化合物、または前記ハフニウム化合物をアルキルシリル化したシリカゲルで処理することによって得られるハフニウム触媒成分、および

(B) 有機アルミニウムオキシ化合物

から形成される触媒の存在下に、エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとを、得られる共重合体の密度が0.85～0.92となるように共重合させることによって製造することができる。

本発明において使用される触媒成分[A]は、インデニル基またはその置換体、具体的には、インデニル基、置換インデニル基およびその部分水素化物からなる群から選ばれた少なくとも2個の基が低級アルキレン基を介して結合した多座配位

化合物を配位子とするハフニウム化合物、または前記ハフニウム化合物をアルキルシリル化したシリカゲルで処理することによって得られる化合物である。

該ハフニウム化合物としては次の化合物を例示することができる。

エチレンビス(インデニル)ジメチルハフニウム、

エチレンビス(インデニル)ジエチルハフニウム、

エチレンビス(インデニル)ジフェニルハフニウム、

エチレンビス(インデニル)メチルハフニウムモノクロリド、

エチレンビス(インデニル)エチルハフニウムモノクロリド、

エチレンビス(インデニル)メチルハフニウムモノプロミド、

エチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリド、

エチレンビス(2,3-ジメチル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、

エチレンビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、

エチレンビス(4,7-ジメトキシ-1-インデニル)ハフニウムジクロリド。

該ハフニウム化合物には、少量のジルコニウムまたはチタンなどが含まれていても差しつかえない。その際、含有量は1重量%以下、好ましくは0.7重量%以下、より好ましくは0.5重量%以下である。

また、本発明に係るハフニウム触媒成分として、上記のようなハフニウム化合物を、アルキルシリル化したシリカゲルで処理することによって得られる化合物を用いることができる。より具体的には、本発明で用いられるハフニウム触媒成分としては、たとえば上記のようなハフニウム化合物をトルエンなどの有機溶媒に溶解してなるハフニウム化合物溶液を、アルキルシリル化したシリカゲルが充填されたカラムに流し、ハフニウム化合物

エチレンビス(インデニル)ハフニウムジプロミド、

エチレンビス(4,5,8,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジメチルハフニウム、

エチレンビス(4,5,8,7-テトラヒドロ-1-インデニル)メチルハフニウムモノクロリド、

エチレンビス(4,5,8,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、

エチレンビス(4,5,8,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ハフニウムジプロミド、

エチレンビス(4-メチル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、

エチレンビス(5-メチル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、

エチレンビス(8-メチル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、

エチレンビス(7-メチル-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、

エチレンビス(5-メトキシ-1-インデニル)ハフニウムジクロリド、

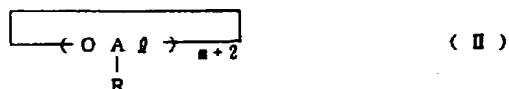
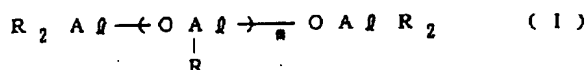
溶液と、アルキルシリル化したシリカゲルとを接触させ、流出してくるハフニウム化合物溶液を用いることができる。

有機溶媒としては、トルエン、ベンゼン、キシレンなどの芳香族炭化水素が好ましく用いられる。また、アルキルシリル化したシリカゲルとしては、シリカゲルをジメチルジクロロシラン、エチルメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルプロモシラン、ジビニルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、メチルプロピルジクロロシランなどで処理することによって得られるものが用いられる。ハフニウム化合物溶液のハフニウム濃度としては、通常 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル/lであり、アルキルシリル化したシリカゲルはハフニウム化合物1ミリモル当り、通常20~500g用いられる。ハフニウム化合物溶液とアルキルシリル化したシリカゲルとの接触温度は、通常0~50℃の範囲である。

触媒成分(A)としては、前記ハフニウム化合物をアルキルシリル化したシリカゲルで処理する

ことによって得られるハフニウム触媒成分を用いた際、透明性に優れたエチレン系共重合体が得られる。

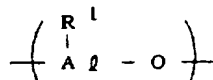
本発明の方法において使用される触媒成分[B]は、有機アルミニウムオキシ化合物である。触媒成分として使用される有機アルミニウムオキシ化合物として一般式(I)および一般式(II)



で表わされるベンゼン可溶性アルミノオキサンを例示することができる。該アルミノオキサンにおいて、Rは同一でも異なっているもよく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、とくに好ましくはメチル基であり、nは2以上、好ましくは5以上の整数である。該アルミノオキシサンの製造法として、たとえば次の方法を例示す

ム化合物と水との反応、あるいはアルミノオキシサンの溶液、たとえば炭化水素溶液と水または(i)活性水素含有化合物との反応によって得られる。

このベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、



[式中、R<sup>1</sup>は炭素数1~12の炭化水素基である]で示されるアルキルオキシアルミニウム単位を有すると推定され、しかも60℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で10%以下、好ましくは5%以下、とくに好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性あるいは難溶性である。

なお本発明に係る有機アルミニウムオキシ化合物の溶解性は、100ミリグラム原子のAlに相当する該有機アルミニウムオキシ化合物を100mlのベンゼンに懸濁した後、攪拌下60℃で6時間混合した後、ジャケット付G-5ガラス製フィルターを用い、60℃で熱時濾過を行ない、フィ

ルことができる。

(1) 吸着水を含有する化合物、結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの他炭化水素媒体懸濁液にトリアルキルアルミニウムを添加して反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムに直接水、水蒸気または水を作作用させる方法。

なお、該アルミノオキサンには少量の有機金属成分を含有していても差しつかえない。

さらに、本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、ベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を例示することができる。以下にベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物について説明する。

本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、(1)有機アルミニウ

ム化合物と水との反応、あるいはアルミノオキシサンの溶液、たとえば炭化水素溶液と水または(i)活性水素含有化合物との反応によって得られる。

上記のアルキルオキシアルミニウム単位において、R<sup>1</sup>は、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などが例示できる。これらの中でメチル基、エチル基が好ましく、とくにメチル基が好ましい。本発明に係るベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、式(1)で表わされるアル

キルオキシアルミニウム単位の他に式(2)で表わされるオキシアルミニウム単位

[ここで、R<sup>1</sup>は上記に同じであり、R<sup>2</sup>は、炭素数1~12の炭化水素基、炭素数1~12のアールコキシ基、炭素数6~20のアリーロキシ基、



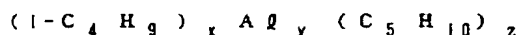
水酸基、ハロゲンまたは水素であり、 $R^1$  および  $R^2$  は互いに異なる基を表わす]を含有していてもよい。その場合には、アルキルオキシアルミニウム単位  $\left( \begin{array}{c} \text{O} \text{---} \text{Al} \text{---} \\ | \\ \text{R}^1 \end{array} \right)_n$  を30モル%以上、好ましくは50モル%以上、特に好ましくは70モル%以上の割合で含む有機アルミニウムオキシ化合物が好ましい。

このようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を製造するに際して用いられる(i)有機アルミニウム化合物は、 $R^1_n \text{Al} X_{3-n}$  (式中、 $R^1$  は炭素数1~12の炭化水素基であり、 $X$  はハロゲン、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数6~20のアリーロキシ基、または水素であり、 $n$  は2~3である)で示される。

このような(i)有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、

トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが用いられる。これらの有機アルミニウム化合物のうちでは、前記一般式において、 $R$  がアルキル基であり、 $X$  が塩素原子である有機アルミニウム化合物が好ましく、とくにトリアルキルアルミニウムが好ましい。

また、(i)有機アルミニウム化合物として、一般式



( $x$ 、 $y$ 、 $z$  は正の数であり、 $z \geq 2x$  である)で表わされるイソプレニルアルミニウムを、用いることもできる。

上記のような(i)有機アルミニウム化合物は、単独であるいは組合せて用いられる。

また本発明に係るベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を製造するに際して用いられる(ii)活性水素含有化合物としては、メチルアルコール、エチルアルコールなどのアルコール類、エチレングリコール、ヒドロキノンなどのジオール類などが用いられる。

本発明において、ベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を調製するに際して、水を用いる場合には、水をベンゼン、トルエン、ヘキサンなどの炭化水素溶媒、テトラヒドロフランなどのエーテル溶媒、トリエチルアミンなどのアミン溶媒などに溶解あるいは分散させて、あるいは水

蒸気または氷の状態を用いることができる。また水として、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸銅、硫酸ニッケル、硫酸鉄、塩化第1セリウムなどの塩の結晶水あるいはシリカ、アルミナ、水酸化アルミニウムなどの無機化合物またはポリマーなどに吸着した吸着水などを用いることもできる。

本発明に係るベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、上述のように、(i)有機アルミニウム化合物と水との反応、あるいはアルミノオキシサンの溶液、たとえば炭化水素溶液と水または(ii)活性水素含有化合物との反応によって得られる。(i)有機アルミニウム化合物と水とからベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を製造するには、たとえば溶媒、たとえば炭化水素溶媒中で(i)有機アルミニウム化合物と水とを接触させ、その際、反応系内で溶解している有機アルミニウム原子が全有機アルミニウム原子に対して20%以下となるように水を反応系に添加すればよい。このようにしてベンゼン不溶性

の有機アルミニウムオキシ化合物を得るには、  
(1) 有機アルミニウム化合物 1 モルに対して、  
水を 1～5 モル好ましくは 1.5～3 モルの範囲  
で接触させることが望ましい。

上記のようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を生成させる反応は溶媒、たとえば炭化水素溶媒中で行なわれるが、溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロオクタン、シクロデカン、シクロドデカンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分などの炭化水素溶媒、あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化合物とりわけ塩素化物、臭素化物などのハロゲン化炭化水素、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの炭化水素媒体のうちでは、芳香族炭化水素が特に好ましい。

水素懸濁液とを混合して、(i) 有機アルミニウムと吸着水または結晶水とを接触させる方法。

(4) (i) 有機アルミニウムの炭化水素溶液と水を接触させる方法。

上記のような(i) 有機アルミニウム化合物と水との接触反応は、通常 $-100\sim-150^{\circ}\text{C}$ 好ましくは $-50\sim-100^{\circ}\text{C}$ さらに好ましくは $-30\sim-80^{\circ}\text{C}$ の温度で行なわれる。また反応時間は、反応温度によっても大きく変わるが、通常1～200時間好ましくは2～100時間程度である。

本発明に係るベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を、アルミノオキシサンの溶液と、水または(ii) 活性水素含有化合物とから製造するには、アルミノオキシサンの溶液中のアルミノオキシサンと、水または(ii) 活性水素含有化合物とを接触させればよい。

なお、アルミノオキシサンの溶液は、アルミノオキシサンが、上記のようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を生成する際に用いられたような溶媒好ましくはベンゼン、トルエンなど

反応系内の有機アルミニウム化合物の濃度は、アルミニウム原子に換算して $1\times 10^{-3}\sim 5$ グラム原子/l 好ましくは $1\times 10^{-2}\sim 3$ グラム原子/l の範囲であることが望ましく、また反応系内の結晶水などの水濃度は、通常 $1\times 10^{-3}\sim 20$ モル/l 好ましくは $1\times 10^{-2}\sim 10$ モル/l の範囲であることが望ましい。この際、反応系内で溶解している有機アルミニウム原子が、全有機アルミニウム原子に対して20%以下、好ましくは10%以下、より好ましくは0～5%の範囲であることが望ましい。

(1) 有機アルミニウム化合物と水とを接触させるには、具体的には下記のようにすればよい。

(1) (i) 有機アルミニウムの炭化水素溶液と、水を含む炭化水素溶媒を接触させる方法。

(2) (i) 有機アルミニウムの炭化水素溶液に、水蒸気を吹込むなどして、(i) 有機アルミニウムと水蒸気とを接触させる方法。

(3) (i) 有機アルミニウムの炭化水素溶液と、吸着水含有化合物または結晶水含有化合物の炭化

の芳香族炭化水素中に溶解された溶液であるが、アルミノオキシサンと水または活性水素含有化合物との反応に悪影響を及ぼさない限り、他の成分を含んでいてもよい。

該接触反応に用いられる水または(ii) 活性水素含有化合物は、アルミノオキシサンの溶液中のアルミニウム1グラム原子に対して0.1～5モル好ましくは0.2～3モルの量で用いられる。反応系内の濃度は、アルミニウム原子に換算して、通常 $1\times 10^{-3}\sim 5$ グラム原子/l 好ましくは $1\times 10^{-2}\sim 3$ グラム原子/l の範囲であることが望ましく、また反応系内の水の濃度は、通常 $2\times 10^{-4}\sim 5$ モル/l 好ましくは $2\times 10^{-3}\sim 3$ モル/l の濃度であることが望ましい。

上記のようなアルミノオキシサンの溶液と、水または(ii) 活性水素含有化合物とを接触させるには、アルミノオキシサンの溶液と水との接触反応を例にとって説明すると、具体的には下記のようにすればよい。

(1) アルミノオキシサンの溶液と、水を含むした

炭化水素溶媒とを接触させる方法。

(2) アルミノオキシサンの溶液に、水蒸気を吹込むなどして、アルミノオキシサンの溶液中のアルミノオキシサンと水蒸気とを接触させる方法。

(3) アルミノオキシサンの溶液と、吸着水含有化合物または結晶水含有化合物の炭化水素懸濁液とを混合して、アルミノオキシサンの溶液中のアルミノオキシサンと吸着水または結晶水とを接触させる方法。

(4) アルミノオキシサンの溶液と水または水を直接接触させる方法。

(i) 活性水素含有化合物を用いる場合にも、上記と同様にすることができる。

上記のようなアルミノオキシサンの溶液と、水または(ii) 活性水素含有化合物との接触反応は、通常 $-50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 好ましくは $0 \sim 120^{\circ}\text{C}$ さらに好ましくは $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度で行なわれる。また反応時間は、反応温度によっても大きく変わるが、通常 $0.5 \sim 300$ 時間好ましくは $1 \sim 150$ 時間程度である。

メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分などが用いられる。

重合圧力は、通常常圧ないし $100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは常圧ないし $50 \text{ kg/cm}^2$ の条件下であり、重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行なうことができる。重合体の分子量は水素および/または重合温度によって調節することができる。

#### 発明の効果

本発明に係る新規なエチレン系共重合体は、 $M_v/M_n$ が小さくて分子量分布が狭く、しかも $MFR_{10}/MFR_2$ が大きくて流動性に優れている。したがってこのエチレン系共重合体は、優れた加工性を有するとともに、耐ブロッキング性に優れている。

以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

上記のようなハフニウム化合物は、重合反応系内の該ハフニウム原子の濃度として通常は $10^{-8} \sim 10^{-2}$ グラム原子/g、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ グラム原子/gの量で用いられることが望ましい。

また上記のようなアルミノオキシサンは、反応系内のアルミニウム原子に換算して $10^{-4} \sim 10^{-1}$ グラム原子/g、好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$ グラム原子/gの量で用いられることが望ましい。

重合温度は $-50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが望ましい。

上記のようなオレフィンの重合は、通常、気相であるいは液相で行なわれる。液相重合においては、不活性化炭化水素を溶媒としてもよいし、オレフィン自身を溶媒とすることもできる。

炭化水素媒体として、具体的には、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族系炭化水素、シクロペンタン、

#### 実施例 1

(メチルアルミノオキシサンの調製)

Polymer Commun., 29, 180 (1988) に従って調製した。

(エチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリドの合成)

窒素置換した $200 \text{ ml}$ のガラス製フラスコにビス(インデニル)エタン(Bull. Soc. Chim., 2954 (1987)に基づいて合成)  $5.4 \text{ g}$ と $\text{THF}$   $50 \text{ ml}$ を装入し、攪拌しながら $-30 \sim -40^{\circ}\text{C}$ まで冷却した。これに $n\text{-BuLi}$  ( $1.6 \text{ M}$ 溶液)  $31.5 \text{ ml}$ を滴下し、引き続き $-30^{\circ}\text{C}$ で1時間攪拌した後、室温まで自然昇温することによりビス(インデニル)エタンをアニオン化した。窒素置換した別の $200 \text{ ml}$ のガラス製フラスコに $\text{THF}$   $60 \text{ ml}$ を装入し $-60^{\circ}\text{C}$ 以下に冷却した後、 $\text{HfCl}_4$  (混入物としてジルコニウム原子 $0.78$ 重量%が含まれていた)  $6.7 \text{ g}$ を徐々に添加した。その後、 $60^{\circ}\text{C}$ まで昇温して1時間攪拌した。これにアニオン化した配位子を滴下

し、60℃で2時間攪拌した後、グラスフィルターで濾過した。濾液を室温で最初の1/5程度の容量まで濃縮した。この操作により固体が析出する。この析出固体をグラスフィルターで濾過後、ヘキサン/エチルエーテルで洗浄し、減圧乾燥することによりエチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリドを得た。

該ハフニウム化合物にはジルコニウム原子が0.40重量%混入していた。

#### (重 合)

充分に窒素置換した2ℓのガラス製フラスコにトルエン950mlと1-オクテン50mlを加え、さらにエチレンガスを160ℓ/hrで流通させた。系内を55℃に昇温した後、メチルアルミノオキサンをアルミニウム原子換算で1.88ミリモルおよびエチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリドを $7.5 \times 10^{-3}$ ミリモル添加し、重合を開始した。エチレンガスを連続的に供給しながら常圧下60℃で10分間重合を行なった。少量のメタノールを添加することにより重合停止を行

なったところ、密度が0.887g/cm<sup>3</sup>であり、エチレン含量が84.0モル%であり、 $[\eta]$ が1.50 dl/gであり、 $M_v/M_n$ が2.50であり、 $MFR_2$ が0.80g/10分であり、 $MFR_{10}/MFR_2$ の比が12.7であるポリマー17.5gが得られた。

#### 比較例 1

密度が0.87g/cm<sup>3</sup>であり、 $MFR_2$ が2.9g/cm<sup>3</sup>であり、 $M_v/M_n$ が2.16であるエチレンとプロピレンの共重合体(VOCℓ<sub>3</sub>およびアルミニウムエチルセスキクロリドからなる触媒で合成)の $MFR_{10}/MFR_2$ の比は5.90であった。

#### 実施例 3

##### (ハフニウム触媒の調製)

室温下で4時間脱気したジメチルシリル化されたシリカゲル(MERCK社製 Art. 7719) 40gをトルエンに懸濁し、窒素雰囲気下で内径35mmのガラス製カラムに充填した。次に実施例1で調製したエチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロ

リドのトルエン溶液(Hf = 2.07ミリモル/ℓ) 200mlを徐々にカラムに注いだ。上記の操作により溶出したハフニウム溶液(Hf = 0.17ミリモル/ℓ)を触媒成分として用いた。

#### 実施例 2

充分に窒素置換した2ℓのガラス製フラスコにトルエン1ℓ装入し、エチレンとプロピレンの混合ガス(それぞれ140ℓ/時間、40ℓ/時間)を流通させた。系内を75℃に昇温した後、メチルアルミノオキサンをアルミニウム原子換算で1.88ミリモルおよびエチレンビス(インデニル)ハフニウムジクロリドを $7.5 \times 10^{-3}$ ミリモル添加し、重合を開始した。前記混合ガスを連続的に供給しながら常圧下80℃で10分間重合を行なった。その後の操作は実施例1と同様に行

リドのトルエン溶液(Hf = 2.07ミリモル/ℓ) 200mlを徐々にカラムに注いだ。上記の操作により溶出したハフニウム溶液(Hf = 0.17ミリモル/ℓ)を触媒成分として用いた。

#### (重 合)

ハフニウム原子として $6.6 \times 10^{-3}$ ミリグラム原子用い、70℃で35分間重合した以外は実施例1と同様に重合を行なったところ、密度が0.855g/cm<sup>3</sup>であり、エチレン含量が76.2モル%であり、 $[\eta]$ が1.89 dl/gであり、 $M_v/M_n$ が2.48であり、 $MFR_2$ が1.49g/10分であり、 $MFR_{10}/MFR_2$ の比が10.1である無色透明のポリマー42.4gが得られた。

#### 実施例 4

実施例3で調製したハフニウム触媒成分をハフニウム原子として $6.6 \times 10^{-3}$ ミリグラム原子用いた以外は実施例2と同様に重合を行なったところ、密度が0.883g/cm<sup>3</sup>であり、エチレン含量が83.5モル%であり、 $[\eta]$ が1.61

$d_2$  / g であり、 $M_v / M_n$  が 2.54 であり、 $MFR_2$  が 0.73 g / 10分であり、 $MFR_{10} / MFR_2$  の比が 12.2 である無色透明のポリマー 17.0 g が得られた。

#### 実施例 5

実施例 1 の重合において重合温度を 40℃ とし、重合時間を 15 分間とした以外は同様に重合を行ったところ、密度が 0.868 g /  $\text{cm}^3$  であり、エチレン含量が 82.0 モル% であり、 $[\eta]$  が 1.79  $d_l$  / g であり、 $M_v / M_n$  が 2.81 であり、 $MFR_2$  が 0.90 g / 10分であり、 $MFR_{10} / MFR_2$  の比が 32.0 であるポリマー 20.5 g が得られた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明に係るエチレン系共重合体の製造工程の説明図である。

代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

### 第 1 図

#### (A) 遷移金属成分

インデニル基またはその置換体から選ばれた少なくとも 2 個の基が低級アルキレン基を介して結合した多座配位化合物を配位子とするハフニウム化合物またはその処理物

#### (B) 有機金属成分

有機アルミニウムオキシ化合物

エチレン系共重合体